

# METHOD FOR PRODUCING STABLE, RAPIDLY DECOMPOSING SHAPED BODIES OF DETERGENT

**Publication number:** WO9924545

**Publication date:** 1999-05-20

**Inventor:** BLASEY GERHARD (DE); BLOCK CHRISTIAN (DE);  
BOECKER MONIKA (DE); HARDACKER INGO (DE);  
JEBENS HEINKE (DE); KRUSE HANS-FRIEDRICH  
(DE); LIETZMANN ANDREAS (DE); MACHIN ANTONI  
(ES); SCHAMBIL FRED (DE); WITT-NUESSLEIN  
SANDRA (DE)

**Applicant:** HENKEL KGAA (DE); BLASEY GERHARD (DE);  
BLOCK CHRISTIAN (DE); BOECKER MONIKA (DE);  
HARDACKER INGO (DE); JEBENS HEINKE (DE);  
KRUSE HANS FRIEDRICH (DE); LIETZMANN  
ANDREAS (DE); MACHIN ANTONI (ES); SCHAMBIL  
FRED (DE); WITT NUESSLEIN SANDRA (DE)

**Classification:**




- international: **C11D17/00; C11D17/00; (IPC1-7): C11D17/00**

- European: C11D17/00H8T






**Application number:** WO1998EP06891 19981030

**Priority number(s):** CA20002305563 20000512; DE19971049749 19971111

**Also published as:**

 WO9924545 (A3)  
 DE19749749 (A1)  
 CA2305563 (A1)

**Cited documents:**

 EP0126963  
 EP0355626  
 CH471891  
 XP002100514  
 JP7187998

**Report a data error here**

**Abstract of WO9924545**

The invention relates to a method for producing shaped bodies of detergent by compressing a particulate detergent composition into shapes. Said composition is obtained by mixing a detergent granulate produced according to a known method with powder treatment components. Particularly stable shaped bodies, characterised in that they decompose rapidly, can be obtained by mixing the granulate with the powder treatment components in a mixer and circulating the mixture at least four times after the last component has been added, with detention times of between 1 and 300 seconds.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b>  <b>C11D 17/00</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/24545</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 20. Mai 1999 (20.05.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/06891 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 30. Oktober 1998 (30.10.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 49 749.7 11. November 1997 (11.11.97) DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BLASEY, Gerhard [DE/DE]; Fürstenberger Strasse 21, D-40599 Düsseldorf (DE). BLOCK, Christian [DE/DE]; Wartburgplatz 12, D-50733 Köln (DE). BÖCKER, Monika [DE/DE]; Im Rottfeld 14, D-42799 Leichlingen (DE). HARDACKER, Ingo [DE/DE]; Baumschulenweg 4, D-46499 Ham- minkeln (DE). JEBENS, Heinke [DE/DE]; Iiterstrasse 35, D-40589 Düsseldorf (DE). KRUSE, Hans-Friedrich [DE/DE]; Am Hallenbad 44, D-41352 Korschenbroich (DE). LIETZMANN, Andreas [DE/DE]; Kuthsweg 31, D-40231 Düsseldorf (DE). MACHIN, Antoni [ES/ES]; Avenida Diagonal, 279 3 <sup>o</sup> 1 <sup>a</sup> , E-08013 Barcelona (ES). SCHAMBIL, Fred [DE/DE]; Niederstrasse 96, D-40789		<b>Monheim (DE). WITT-NÜSSLEIN, Sandra [DE/DE];</b> <b>Ludwig-Wolker-Strasse 25, D-40764 Langenfeld (DE).</b>  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CN, CZ, HU, JP, PL, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR PRODUCING STABLE, RAPIDLY DECOMPOSING SHAPED BODIES OF DETERGENT  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG STABILER UND SCHNELL ZERFALLENDER WASCHMIT- TELFORMKÖRPER  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a method for producing shaped bodies of detergent by compressing a particulate detergent composition into shapes. Said composition is obtained by mixing a detergent granulate produced according to a known method with powder treatment components. Particularly stable shaped bodies, characterised in that they decompose rapidly, can be obtained by mixing the granulate with the powder treatment components in a mixer and circulating the mixture at least four times after the last component has been added, with detention times of between 1 and 300 seconds.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch formgebendes Verpressen einer teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung, die durch Abmischen eines in an sich bekannter Weise hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelgranulats mit pulverförmigen Aufbereitungskomponenten erhältlich ist. Besonders stabile Formkörper, die sich durch kurze Zerfallszeiten auszeichnen, werden erhalten, wenn die Abmischung des Granulats mit den pulverförmigen Aufbereitungskomponenten in einem Mischer erfolgt und das Gemisch nach Zugabe der letzten Komponente bei Verweilzeiten zwischen einer und 300 Sekunden mindestens viermal umgewälzt wird.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidsschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

### **„Verfahren zur Herstellung stabiler und schnell zerfallender Waschmittelformkörper“**

---

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörpern. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Formkörper, die durch formgebendes Verpressen von teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen erhalten werden können und sich durch hohe Festigkeiten und eine dennoch gute Zerfalls- und Löslichkeitscharakteristik auszeichnen.

Die Herstellung wasch- und reinigungsaktiver Formkörper geschieht durch Anwendung von Druck auf ein zu verpressendes Gemisch, das sich im Hohlraum einer Presse befindet. Im einfachsten Fall der Formkörperherstellung, die nachfolgend vereinfacht Tablettierung genannt wird, wird die zu tablettierende Mischung direkt, d.h. ohne vorhergehende Granulation verpreßt. Die Vorteile dieser sogenannten Direkttablettierung sind ihre einfache und kostengünstige Anwendung, da keine weiteren Verfahrensschritte und demzufolge auch keine weiteren Anlagen benötigt werden. Diesen Vorteilen stehen aber auch Nachteile gegenüber. So muß eine Pulvermischung, die direkt tablettiert werden soll, eine ausreichende plastische Verformbarkeit besitzen und gute Fließeigenschaften aufweisen, weiterhin darf sie während der Lagerung, des Transports und der Befüllung der Matrize keinerlei Entmischungstendenzen zeigen. Diese drei Voraussetzungen sind bei vielen Substanzgemischen nur außerordentlich schwierig zu beherrschen, so daß die Direkttablettierung insbesondere bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-tabletten nicht oft angewendet wird.

Der übliche Weg zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteltabletten geht von pulverförmigen Komponenten („Primärteilchen“) aus, die durch geeignete Verfahren zu Sekundär-

partikeln mit höherem Teilchendurchmesser agglomeriert bzw. granuliert werden. Diese Granulate oder Gemische unterschiedlicher Granulate werden dann mit einzelnen Zuschlagstoffen vermischt und der Tablettierung zugeführt. Dabei sind die Eigenschaften der Granulate für die physikalischen Eigenschaften der Formkörper von ausschlaggebender Bedeutung – Partikelgrößen, Feuchtigkeitsgehalt und andere Parameter, die im Granulat gesteuert werden können, tragen entscheidend zu den späteren Eigenschaften der Formkörper bei. Insbesondere zwei physikalische Eigenschaften von Formkörpern sind dabei speziell bei Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern von entscheidender Bedeutung: Die Härte und die Zerfallsgeschwindigkeit. Während man durch entsprechend hohen Druck bei der Tablettierung beliebig stabile Formkörper erhalten kann, steigt mit dem Preßdruck gleichzeitig die Zeit, die der Formkörper zur Desintegration benötigt, sprunghaft an. Da sich die gewünschten Eigenschaften einer harten, transport- und handhabungsstabilen Tablette einerseits und einer schnell zerfallenden Tablette andererseits entgegenstehen, besteht bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittletabletten generell das Problem, die Dichotomie zwischen Härte und Zerfall möglichst weitgehend zu überwinden.

Zur Herstellung von Granulaten ist im Stand der Technik eine schier unbegrenzte Anzahl von Schriften vorhanden, die von der Patentschrift bis zur kompletten Monographie der Granulierttechnik reicht.

Die EP-B-642 576 (Henkel) offenbart ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Granulaten, bei dem in einem ersten niedertourigen Mischer/Granulator, der vom Produkt horizontal durchflossen wird (Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge 2-7 m/s) vorgranuliert und in einem zweiten hohtourigen Mischer Granulator, der vom Produkt vertikal durchflossen wird (Umfangsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge > 8 m/s) vollständig granuliert wird.

Die Kombination von langsam- und schnellaufenden Mischern mit unterschiedlichen Verweilzeiten der Produkte in den Mischgranulatoren ist im Stand der Technik ebenfalls breit beschrieben. So beschreibt die europäische Patentanmeldung EP-A-264 049 (BAYER AG) ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten, bei dem das zu granulierende Pulver nachein-

ander in einem schnellaufenden und langsamlaufenden Mischgranulator unter Zugabe einer Granulierflüssigkeit granuliert und anschließend in einem Wirbelbett getrocknet wird. Die Verweilzeiten im schnellaufenden Mischer (Drehzahlbereich 800-3000 U/min) liegen dabei im Bereich von 0,5 bis 60 Sekunden, während das Pulver im langsamlaufenden Mischer (Drehzahlbereich 60 bis 250 U/min) 60 bis 300 Sekunden verbleibt.

Die Adaption des o.g. Verfahrens auf die Herstellung von Waschmittelgranulaten wird in der **EP-A-367 339** (Unilever) beschrieben. Diese Schrift offenbart die Herstellung von Waschmittelgranulaten mit Schüttgewichten oberhalb von 650 g/l durch Behandlung eines pulverförmigen Ausgangsmaterials in einem Hochgeschwindigkeitsmischer (Drehzahlbereich 100-2500 U/min, Verweilzeit 5-30 s), nachfolgendes Mischen in einem langsamlaufenden Mischer (Drehzahlbereich 40-160 U/min, Verweilzeit 60-600 s) und abschließende Trocknung.

Die **EP-A-390 251** (Unilever) erweitert das letztgenannte Verfahren dahingehend, daß zwischen dem schnell- und dem langsamlaufenden Mischer 0,1 bis 40 Gew.-% eines Pulvers zugegeben werden. Diese Vorgehensweise soll die Bildung von Partikeln mit zu großen Teilchendurchmessern minimieren.

Die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörpern erfolgt durch Verpressen von teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzungen, die mindestens teilweise aus Granulaten aufgebaut sind. Auch Wasch- und Reinigungsmittel-Formkörper sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind im Stand der Technik ausführlich beschrieben. So offenbart die **EP-A-0 522 766** (Unilever) Formkörper aus einer kompaktierten, teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung, enthaltend Tenside, Builder und Desintegrationshilfsmittel (beispielsweise auf Cellulosebasis), wobei zumindest ein Teil der Partikel mit dem Desintegrationsmittel beschichtet ist, das sowohl Binder- als auch Desintegrationswirkung beim Auflösen der Formkörper in Wasser zeigt. Diese Schrift weist auch auf die generelle Schwierigkeit hin, Formkörper mit adäquater Stabilität bei gleichzeitig guter Löslichkeit herzustellen. Die Teilchengröße im zu verpressenden Gemisch soll dabei oberhalb von 200 µm liegen, wobei Ober- und Untergrenze der einzelnen Teilchengrößen um nicht mehr als 700 µm voneinander abweichen sollen. Die Herstellung der Formkörper erfolgt dabei durch Abmischen eines

in an sich bekannter Weise hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelgranulats mit pulverförmigen Aufbereitungskomponenten und nachfolgendes formgebendes Verpressen.

Weitere Schriften, die sich mit der Herstellung vom Waschmittelformkörpern befassen, sind die EP-A-0 716 144 (Unilever), die Formkörper mit einer externen Hülle aus wasserlöslichem Material beschreibt, sowie die EP-A-0 711 827 (Unilever), die als Inhaltsstoff ein Citrat mit einer definierten Löslichkeit enthalten.

Der Einsatz von Bindemitteln, die gegebenenfalls Sprengwirkung entfalten (insbesondere Polyethylenglycol), wird in der EP-A-0 711 828 (Unilever) offenbart, die Waschmittelformkörper beschreibt, welche durch Verpressen einer teilchenförmigen Waschmittelzusammensetzung bei Temperaturen zwischen 28°C und dem Schmelzpunkt des Bindematerials hergestellt werden, wobei stets unterhalb der Schmelztemperatur verpreßt wird. Aus den Beispielen dieser Schrift ist zu entnehmen, daß die gemäß ihrer Lehre hergestellten Formkörper höhere Bruchfestigkeiten aufweisen, wenn bei erhöhter Temperatur verpreßt wird.

Waschmitteltabletten, in denen einzelne Inhaltsstoffe getrennt von anderen vorliegen, werden auch in der EP-A-0 481 793 (Unilever) beschrieben. Die in dieser Schrift offenbarten Waschmitteltabletten enthaltend Natriumpercarbonat, das von allen anderen Komponenten, die seine Stabilität beeinflussen könnten, räumlich getrennt vorliegt.

Die im Stand der Technik genannten Herstellungsverfahren für wasch- und reinigungsaktive Formkörper sind dabei formgebendes Verpressen, das zum Teil bei unterschiedlichen Temperaturen erfolgt. Als weitere Einflußgrößen werden im Stand der Technik lediglich physikalische Eigenschaften des zu verpressenden Gemischs wie beispielsweise die Teilchengröße, die räumliche Verteilung einzelner Bestandteile oder physikalische Eigenschaften einzelner Bestandteile genannt.

Im Stand der Technik wird nirgendwo beschrieben, wie sich eine gezielte Aufbereitung der zu verpressenden teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung auf die phy-

sikalischen Eigenschaften der resultierenden Wasch- und Reinigungsmittelformkörper vorteilhaft auswirken kann.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, neben der Auswahl einzelner Bestandteile eine weitere Einflußgröße bereitzustellen, mit der sich die physikalischen Eigenschaften von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern verbessern lassen. Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung dabei die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das durch gezielte Vorbehandlung des zu verpressenden Gemisches harte und dennoch schnell zerfallende Wasch- und Reinigungsmitteltabletten liefert.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Herstellung der zu verpressenden teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung beim Abmischen der granularen Bestandteile mit den pulverförmigen Abmischungskomponenten bestimmte Mischzeiten einzuhalten sind, um zu Tabletten mit hoher Härte und guten Zerfallseigenschaften zu gelangen.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch Abmischen eines in an sich bekannter Weise hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelgranulats mit pulverförmigen Aufbereitungskomponenten und nachfolgendes formgebendes Verpressen, wobei die Abmischung des Granulats mit den pulverförmigen Aufbereitungskomponenten in einem Mischer erfolgt und das Gemisch nach Zugabe der letzten Komponente bei Verweilzeiten zwischen einer und 300 Sekunden mindestens viermal umgewälzt wird.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Wasch- und Reinigungsmittelgranulat kann dabei auf unterschiedlichste Weise hergestellt werden und übliche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierenden Mengen enthalten. Dabei können die Granulartartikel je nach Herstellungsverfahren die verschiedenartigsten Formen haben, wobei annähernd kugelförmige Granulate oft als Pellets bezeichnet werden.

Als Granulationsverfahren bieten sich beispielsweise die Feuchtgranulierung, die Trockengranulierung oder die Schmelzerstarrungsgranulierung an, von denen die Feuchtgranulierung die gebräuchlichste Granulierteknik darstellt, da diese Technik den wenigsten Einschränkun-



gen unterworfen ist und am sichersten zu Granulaten mit günstigen Eigenschaften führt. Bei dieser Granulierteknik wird zwischen Klebstoff- und Krustengranulierung sowie zwischen Aufbau- und Abbaugranulation unterschieden. Im ersten Fall unterscheidet man danach, ob die zu granulierenden Pulvermischungen mit Lösungen von Bindemitteln bzw. Klebstoffen oder mit reinem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittel-gemischen granuliert werden, im zweiten Fall unterscheidet man danach, ob feinere Partikel zu gröberen Aggregaten aufgebaut oder größere Stücke zu feineren Granulaten zerkleinert werden.

Zur Durchführung der Granulierung eignen sich die unterschiedlichsten Apparate wie beispielsweise Wirbelschichtgranulatoren, schnell- und langsamlaufende Mischgranulatoren, Walzenkompaktierer, Ringmatrizenpressen, Pelletpressen und viele andere. Auch die Extrusion, die sowohl als Feucht- als auch als Trockengranulation durchgeführt werden kann, eignet sich zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Granulate.

Die Granulate können in an sich bekannter Weise nachbehandelt sein. So kann insbesondere nach der Feuchtgranulierung ein Trocknungsschritt erforderlich sein, oder die Granulatkörner werden zur Verbesserung ihrer Oberflächenbeschaffenheit weiterbehandelt, beispielsweise durch Abpuderung mit feinteiligen Stoffen, die das Aneinanderkleben der Granulatkörner verhindern.

Als Inhaltsstoffe, aus denen die Granulate aufgebaut sind, kommen sämtliche üblichen Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in Frage. Insbesondere Gerüststoffe und Tenside sind hier zu nennen, aber auch Bleichmittel und Bleichaktivatoren, Enzyme, Cobuilder, Schauminhibitoren, optische Aufheller, Phosphonate, Polymere sowie Farb- und Duftstoffe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem das in an sich bekannter Weise hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelgranulat Tensid(e), Gerüststoff(e) sowie optional weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe enthält.

Der Fachmann wird sowohl bei der Herstellung der Granulate als auch bei der Abmischung derselben mit den pulverförmigen Aufbereitungskomponenten keinerlei Schwierigkeiten haben, einzelne Wasch- und Reinigungsmittelinhaltsstoffe einzuarbeiten. Je nach den ge-

wünschten Eigenschaften der Formkörper können dabei die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln über das Granulat oder über die pulverförmigen Aufbereitungskomponenten in die Formkörper eingebracht werden. Dabei ist es bevorzugt, daß die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die bei einer Granulierung Schaden nehmen könnten, über die pulverförmigen Aufbereitungskomponenten in die Formkörper eingebracht werden.

In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern werden dem Granulat als pulverförmige Aufbereitungskomponente dabei ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schaumheminhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie Binde- und Desintegrationshilfsmittel zugesetzt.

Auch die Mengenverhältnisse von Granulat und pulverförmigen Aufbereitungskomponenten können in weiten Grenzen variiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist dabei ein Verfahren bevorzugt, bei dem bei der Abmischung 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-% und insbesondere 50 bis 70 Gew.-% Granulat und 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% pulverförmiger Bestandteile, jeweils bezogen auf die Menge des entstehenden zu tablettierenden Gemischs, miteinander vermischt werden und das Gemisch nach Zugabe der letzten Komponente bei Verweilzeiten zwischen einer und 300 Sekunden, vorzugsweise zwischen 10 und 180 Sekunden und insbesondere zwischen 20 und 120 Sekunden mindestens viermal umgewälzt wird.

Um bestehende Granuliereinrichtungen besser ausnutzen bzw. um auf vorhandene Granulattypen zurückgreifen zu können, kann das in an sich bekannter Weise hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelgranulat auch aus zwei oder mehreren separat hergestellten Einzelgranulaten bestehen. So kann beispielsweise ein Niotensid-Zeolith-Granulat mit einem Aniontensid-Silikat-Granulat und den pulverförmigen Aufbereitungskomponenten vermischt werden, ohne daß hierbei Qualitätseinbußen gegenüber einem einzigen Granulat, das aus allen vier Bestandteilen aufgebaut ist, zu bemerken wären. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist da-

bei ein Verfahren bevorzugt, bei dem das in an sich bekannter Weise hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelgranulat aus zwei oder mehreren separat hergestellten Granulaten besteht.

Um eine gleichmäßige Verteilung von Granulat(en) und pulverförmigen Aufbereitungskomponenten zu erreichen, muß die zu tablettierende Mischung im Mischer mindestens viermal umgewälzt werden. Dabei ist die Zeit, die für das Umwälzen benötigt wird, nicht von Bedeutung. Es können also sowohl schnellaufende Hochintensitätsmischer als auch langsamer laufende Mischer verwendet werden. Auch die Verweilzeit der Granulate muß unabhängig vom Mischertyp unter 300 Sekunden betragen. Obwohl die Granulate dabei in einem schnellaufenden Mischer deutlich häufiger umgewälzt werden als in einem langsamlaufenden Mischer, beträgt das Zeitlimit, oberhalb dessen die Tabletteneigenschaften negativ beeinflußt werden, 300 Sekunden. Aus ökonomischen Gründen kann es aber bevorzugt sein, die Verweilzeiten der zu tablettierenden Mischung im Mischer an die Umlaufgeschwindigkeit anzupassen. Bei der Verwendung langsamlaufender Mischer mit Umlaufgeschwindigkeiten zwischen 10 und 250 U/min sind dabei Verweilzeiten zwischen einer und 300 Sekunden, vorzugsweise zwischen 20 und 180 Sekunden und insbesondere zwischen 30 und 150 Sekunden bevorzugt, während bevorzugte Verweilzeiten in schnellaufenden Mixern mit Umlaufgeschwindigkeiten zwischen 250 und 3000 U/min zwischen einer und 300 Sekunden, vorzugsweise zwischen 2 und 180 Sekunden und insbesondere zwischen 3 und 90 Sekunden liegen.

Um eine gleichmäßige Verteilung der Komponenten zu gewährleisten, muß das Gemisch aus Granulat(en) und pulverförmigen Bestandteilen innig vermischt werden. Hierzu ist eine mindestens viermalige Umwälzung erforderlich, wobei eine höhere Zahl an Umwälzungen verfahrenstechnisch nützlich sein kann. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung kennzeichnen die Begriffe „umwälzen“ und „Umwälzungen“ die Anzahl der mindestens benötigten Umdrehungen der Mischerwelle, die je nach Drehzahl das Produkt mehr oder weniger stark verwirbelt und mitnimmt. Ein mindestens viermaliges Umwälzen bedeutet somit beispielsweise bei einer Mischerdrehzahl von 40 Umdrehungen pro Minute eine Mindestverweilzeit des zu verpressenden Gemischs von 6 Sekunden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren bevorzugt, bei dem das Gemisch aus Granulat(en) und pulverförmigen Bestandteilen im Mischer mindestens viermal, vorzugsweise mindestens achtmal und insbesondere mindestens zehnmal umgewälzt wird.

Die eigentliche Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt zunächst durch das trockene Vermischen des Granulats und der pulverförmigen Bestandteile und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlräumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elastischen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbeefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die

Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzenter Scheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren je nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizen tisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizen tisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizen tisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzliche Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrize erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeigehen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Matel- und Punkttabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punkttabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen GmbH, Berlin, Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH) sowie Courtoy N.V., Halle (BE/LU). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS, D.

Die Formkörper können dabei in vorbestimmter Raumform und vorbestimmter Größe gefertigt werden. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvoll handhabbaren Ausgestaltungen in Betracht, beispielsweise also die Ausbildung als Tafel, die Stab- bzw. Barrenform, Würfel, Quader und entsprechende Raumelemente mit ebenen Seitenflächen sowie insbesondere zylinderförmige Ausgestaltungen mit kreisförmigem oder ovalem Querschnitt. Diese letzte Ausgestaltung erfaßt dabei die Darbietungsform von der Tablette bis zu kompakten Zylinderstücken mit einem Verhältnis von Höhe zu Durchmesser oberhalb 1, wobei eine besonders homogene Dichteverteilung in den Formkörpern erreicht wird, wenn das Verhältnis von Durchmesser zu Höhe ca. 4 beträgt.

Die portionierten Preßlinge können dabei jeweils als voneinander getrennte Einzelelemente ausgebildet sein, die der vorbestimmten Dosiermenge der Wasch- und/oder Reinigungsmittel

entspricht. Ebenso ist es aber möglich, Preßlinge auszubilden, die eine Mehrzahl solcher Masseeinheiten in einem Preßling verbinden, wobei insbesondere durch vorgegebene Sollbruchstellen die leichte Abtrennbarkeit portionierter kleinerer Einheiten vorgesehen ist. Für den Einsatz von Textilwaschmitteln in Maschinen des in Europa üblichen Typs mit horizontal angeordneter Mechanik kann die Ausbildung der portionierten Preßlinge als Tabletten, in Zylinder- oder Quaderform zweckmäßig sein, wobei ein Durchmesser/Höhe-Verhältnis im Bereich von etwa  $0,5 : 2$  bis  $2 : 0,5$  bevorzugt ist. Handelsübliche Hydraulikpressen, Exzenterpressen oder Rundläuferpressen sind geeignete Vorrichtungen insbesondere zur Herstellung derartiger Preßlinge.

Die Raumform einer anderen Ausführungsform der Formkörper ist in ihren Dimensionen der Einspülkammer von handelsüblichen Haushaltswaschmaschinen angepaßt, so daß die Formkörper ohne Dosierhilfe direkt in die Einspülkammer eindosiert werden können, wo sie sich während des Einspülvorgangs auflöst. Selbstverständlich ist aber auch ein Einsatz der Waschmittelformkörper über eine Dosierhilfe problemlos möglich.

Ein weiterer bevorzugter Formkörper, der hergestellt werden kann, hat eine platten- oder tafelfartige Struktur mit abwechselnd dicken langen und dünnen kurzen Segmenten, so daß einzelne Segmente von diesem „Riegel“ an den Sollbruchstellen, die die kurzen dünnen Segmente darstellen, abgebrochen und in die Maschine eingegeben werden können. Dieses Prinzip des „riegelförmigen“ Formkörperwaschmittels kann auch in anderen geometrischen Formen, beispielsweise senkrecht stehenden Dreiecken, die lediglich an einer ihrer Seiten längsseits miteinander verbunden sind, verwirklicht werden.

Möglich ist es aber auch, daß die verschiedenen Komponenten nicht zu einer einheitlichen Tablette verpreßt werden, sondern daß Formkörper erhalten werden, die mehrere Schichten, also mindestens zwei Schichten, aufweisen. Dabei ist es auch möglich, daß diese verschiedenen Schichten unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Hieraus können vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften der Formkörper resultieren. Falls beispielsweise Komponenten in den Formkörpern enthalten sind, die sich wechselseitig negativ beeinflussen, so ist es möglich, die eine Komponente in der schneller löslichen Schicht zu integrieren und die andere Komponente in eine langsamer lösliche Schicht einzuarbeiten, so daß die erste

Komponente bereits abreagiert hat, wenn die zweite in Lösung geht. Der Schichtaufbau der Formkörper kann dabei sowohl stapelartig erfolgen, wobei ein Lösungsvorgang der inneren Schicht(en) an den Kanten des Formkörpers bereits dann erfolgt, wenn die äußeren Schichten noch nicht vollständig gelöst sind, es kann aber auch eine vollständige Umhüllung der inneren Schicht(en) durch die jeweils weiter außen liegende(n) Schicht(en) erreicht werden, was zu einer Verhinderung der frühzeitigen Lösung von Bestandteilen der inneren Schicht(en) führt.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht ein Formkörper aus mindestens drei Schichten, also zwei äußeren und mindestens einer inneren Schicht, wobei mindestens in einer der inneren Schichten ein Peroxy-Bleichmittel enthalten ist, während beim stapelförmigen Formkörper die beiden Deckschichten und beim hüllenförmigen Formkörper die äußersten Schichten jedoch frei von Peroxy-Bleichmittel sind. Weiterhin ist es auch möglich, Peroxy-Bleichmittel und gegebenenfalls vorhandene Bleichaktivatoren und/oder Enzyme räumlich in einem Formkörper voneinander zu trennen. Derartige mehrschichtige Formkörper weisen den Vorteil auf, daß sie nicht nur über eine Einspülkammer oder über eine Dosiervorrichtung, welche in die Waschflotte gegeben wird, eingesetzt werden können; vielmehr ist es in solchen Fällen auch möglich, den Formkörper im direkten Kontakt zu den Textilien in die Maschine zu geben, ohne daß Verfleckungen durch Bleichmittel und dergleichen zu befürchten wären.

Ähnliche Effekte lassen sich auch durch Beschichtung („coating“) einzelner Bestandteile der zu verpressenden Wasch- und Reinigungsmittelzusammensetzung oder des gesamten Formkörpers erreichen. Hierzu können die zu beschichtenden Körper beispielsweise mit wäßrigen Lösungen oder Emulsionen bedüst werden, oder aber über das Verfahren der Schmelzbeschichtung einen Überzug erhalten.

Nach dem Verpressen weisen die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine hohe Stabilität auf. Die Bruchfestigkeit zylinderförmiger Formkörper kann über die Meßgröße der diametralen Bruchbeanspruchung erfaßt werden. Diese ist bestimmbar nach

$$\sigma = \frac{2P}{\pi D t}$$



Hierin steht  $\sigma$  für die diametrale Bruchbeanspruchung (diametral fracture stress, DFS) in Pa, P ist die Kraft in N, die zu dem auf den Formkörper ausgeübten Druck führt, der den Bruch des Formkörpers verursacht, D ist der Formkörperdurchmesser in Meter und t ist die Höhe der Formkörper.

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das zu verdichtende Gemisch aus Granulat(en) und pulverförmigen Aufbereitungskomponenten bei Preßdrucken zwischen 10 und 150 N/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise zwischen 15 und 100 N/cm<sup>2</sup> und insbesondere zwischen 20 und 100 N/cm<sup>2</sup> und Temperaturen zwischen 10 und 80°C, vorzugsweise zwischen 15 und 70°C und insbesondere zwischen 20 und 60°C verpreßt.

Es folgt eine kurze Beschreibung der wichtigsten Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, die im erfindungsgemäßen Verfahren sowohl im Granulat als auch als pulverförmige Aufbereitungskomponenten eingesetzt werden können. Die granulatförmigen Bestandteile des zu verpressenden Gemischs werden dabei in an sich bekannter Weise mit an sich bekannter Zusammensetzung hergestellt, wobei die Auswahl der Inhaltsstoffe sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper richtet.

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden, wobei der Anteil der anionischen Tenside größer sein sollte als der Anteil an nichtionischen Tensiden. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C<sub>9-13</sub>-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C<sub>12-18</sub>-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C<sub>12-18</sub>-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sul-

foxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die  $\alpha$ -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole und diejenigen Halbestere sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die  $C_{12}$ - $C_{16}$ -Alkylsulfate und  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate sowie  $C_{14}$ - $C_{15}$ -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN<sup>®</sup> erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten  $C_{7-21}$ -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_{9-11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder  $C_{12-18}$ -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C<sub>8-18</sub>-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Werden im erfindungsgemäßen Verfahren Vorgemische hergestellt, die als anionische Tenside Fettalkoholsulfate enthalten, so ist es bevorzugt die Fettalkoholsulfate über die pulverförmigen Aufbereitungskomponenten in das zu verpressende Vorgemisch einzubringen. Vorzugsweise werden dabei Fettalkoholsulfatcompounds verwendet, die einen Aktivsubstanzgehalt von mindestens 30 Gew.-% aufweisen. Es werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders vorteilhafte Formkörper erhalten, wenn die Pulverkomponente, die das Fettalkoholsulfat enthält, als letzter Bestandteil in den Mischer gegeben wird und nach der Zugabe des Fettalkoholsulfatcompounds Mischzeiten unter 3 Minuten eingehalten werden.

Ein bevorzugtes Verfahren ist demnach dadurch gekennzeichnet, daß als letzte pulverförmige Aufbereitungskomponente bei der Abmischung ein Tensidcompound mit mindestens 30 Gew.-% Fettalkoholsulfat, bezogen auf das Tensidcompound, zugegeben wird und das Gemisch nach der Zugabe des Fettalkoholsulfatcompounds bei Verweilzeiten zwischen einer und 180 Sekunden, vorzugsweise zwischen 10 und 150 Sekunden und insbesondere zwischen 20 und 120 Sekunden mindestens viermal umgewälzt wird.

Es ist auch möglich, feinteilige Pulverkomponenten in das erfindungsgemäße Verfahren einzubringen, die an der Oberfläche des Granulats/der Granulate und der übrigen pulverförmigen Aufbereitungskomponenten haften und diese „abpudern“. Das Einbringen der „Abpudermittel“ hat den Vorteil, daß Stempelanbackungen beim nachfolgenden Verpressen minimiert bzw. gänzlich vermieden werden. Als feinteilige Abpudermittel eignen sich beispielsweise die weiter unter beschriebenen Gerüststoffe, wobei Zeolithe und unter diesen insbesondere der weiter unten ausführlich beschriebene Zeolith X besonders geeignet sind. In einem weiteren bevorzugten Verfahren werden als pulverförmige Aufbereitungskomponenten bei der Abmischung ein Tensidcompound mit mindestens 30 Gew.-% Fettalkoholsulfat, bezogen auf das Tensidcompound, sowie Zeolith X zugegeben, wobei der Zeolith X vorzugsweise als letzte Aufbereitungskomponente zugegeben wird, und das Gemisch wird nach der Zugabe des Zeolith X bei Verweilzeiten zwischen einer und 180 Sekunden, vorzugsweise zwischen 10 und 150 Sekunden und insbesondere zwischen 20 und 120 Sekunden mindestens viermal umgewälzt.

Die Menge an Aniontensid, die über das Vorgemisch in die Formkörper eingebracht wird, liegt beispielsweise zwischen 5 und 60 Gew.-%. Vorzugsweise werden aber die Aniontenside nicht alleine, sondern in Mischung mit nichtionischen Tensiden eingesetzt, wobei der Gesamtgehalt der Formkörper an anionischen Tensiden dann zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 30 Gew.-%, liegt.

In einem weiteren bevorzugten Verfahren wird ein Fettalkoholsulfatcompound in der Menge als pulverförmige Aufbereitungskomponente zugegeben, daß das zu verpressende Gemisch mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 4 Gew.-% und insbesondere mehr als 5 Gew.-% Fettalkoholsulfat enthält.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise  $C_{12-14}$ -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO,  $C_{9-11}$ -Alkohol mit 7 EO,  $C_{13-15}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO,  $C_{12-18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus  $C_{12-14}$ -Alkohol mit 3 EO und  $C_{12-18}$ -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $RO(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP

58/217598, beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

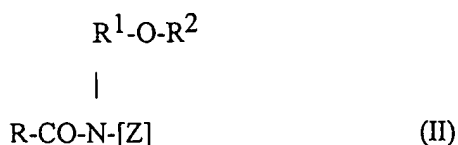
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen,  $\text{R}^1$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $\text{R}^2$  für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest

oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C<sub>1</sub>-<sub>4</sub>-Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder Propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

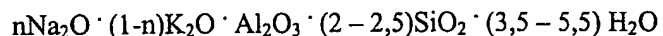
Als Gerüststoffe, die in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthalten sein können, sind insbesondere Silikate, Aluminiumsilikate (insbesondere Zeolithe), Carbonate, Salze organischer Di- und Polycarbonsäuren sowie Mischungen dieser Stoffe zu nennen.

Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel  $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-0 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch  $\delta$ -Natriumdisilikate  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO-A-91/08171 beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch

Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE-A- 44 00 024 beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP<sup>®</sup> (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEOBOND AX<sup>®</sup> vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann als sprühgetrocknetes Pulver oder auch als ungetrocknete, von ihrer Herstellung noch feuchte, stabilisierte Suspension zum Einsatz kommen. Für den Fall, daß der Zeolith als Suspension eingesetzt wird, kann diese geringe Zusätze an nichtionischen Tensiden als Stabilisatoren enthalten, beispielsweise 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Zeolith, an ethoxylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen mit 2 bis 5 Ethylenoxidgruppen, C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Fettalkoholen mit 4 bis 5 Ethylenoxidgruppen oder ethoxylierten Isotridecanolen. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung;



Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Geeignet sind insbesondere die Natriumsalze der Orthophosphate, der Pyrophosphate und insbesondere der Tripolyphosphate.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen. Diese Salze werden aufgrund ihrer Gerüststoffeigenschaften eingesetzt und sind nicht als Bestandteil des Brausesystems zu betrachten, zumal die Salze nicht geeignet sind, beispielsweise aus Hydrogencarbonaten Kohlendioxid freizusetzen.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingearbeitet werden. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxocarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenylendiamin (TAED), acy-

lierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetylglykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat und 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Formkörper eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit stickstoffhaltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Als Schauminhibitoren, die Bestandteil der Komponente b) sein können, oder alleine als Komponente b) Verwendung finden, kommen beispielsweise Seifen natürlicher oder synthetischer Herkunft in Betracht, die einen hohen Anteil an C<sub>18-24</sub>-Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidische Schauminhibitoren sind z.B. Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure oder Bistearylethylendiamid. Mit Vorteilen werden auch Gemische aus verschiedenen Schauminhibitoren verwendet, beispielsweise solche aus Silikonen, Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden. Insbesondere sind dabei Mischungen aus Paraffinen und Bistearylethylendiamiden bevorzugt.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fett-auswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nicht-ionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxy-propylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthal-

säure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate in den erfindungsgemäßen Formkörpern kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Die Formkörper können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-6-amino)stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Farb- und Duftstoffe werden den erfindungsgemäßen Mitteln zugesetzt, um den ästhetischen Eindruck der Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Wasch- und Reinigungsleistung ein visuell und sensorisch „typisches und unverwechselbares“ Produkt zur

Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzyl-carbonylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenyl-glycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone,  $\alpha$ -Isomethylionon und Methyl-cedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliol, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Üblicherweise liegt der Gehalt der erfindungsgemäßen Formkörper an Farbstoffen unter 0,01 Gew.-%, während Duftstoffe bis zu 2 Gew.-% der gesamten Formulierung ausmachen können.

**Beispiele:**

Zur Herstellung von Waschmitteltabletten wurde ein Waschmittelgranulat (Zusammensetzung gemäß Tabelle 1) in unterschiedlichen Mischern vorgelegt, mit Parfüm bedüst und nachfolgend mit den in Tabelle 2 genannten Aufbereitungskomponenten vermischt. Vor dem Verpressen zu Tabletten wurden noch jeweils 4 Gew.-% Cellulose (Sprengmittel) und 1 Gew.-% Zeolith (Abpuderungskomponente), jeweils bezogen auf das Gewicht des entstehenden Formkörpers, untergemischt. Es wurde in drei verschiedenen Mischertypen mit jeweils 30 Sekunden bzw. 3 Minuten Gesamtmischzeit gearbeitet. Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die Waschmitteltabletten, die aus dem länger gemischten Vorgemisch hergestellt wurden, trotz einer wesentlich „weicheren“ Verpressung deutlich längere Zerfallszeiten aufweisen.

**Tabelle 1:** Zusammensetzung des Tensidgranulats [Gew.-%]:

C <sub>9-13</sub> -Alkylbenzolsulfonat	22,0
C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol mit 7 EO	6,2
Seife	1,6
Zeolith A	31,3
Natriumcarbonat	18,8
Natriumsilikat	5,5
Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer	5,5
opt. Aufheller	0,3
Salze/Wasser	Rest

**Tabelle 2:** Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper [Gew.-%]:

Tensidgranulat	65,2
Parfüm	0,5
Natriumperborat	16,0
Tetraacetylenhendiämin (TAED)	7,3
Schauminhibitor	3,5
Enzyme	2,5
Cellulose	4,0
Zeolith A bzw. Zeolith X	1,0
Salze/Wasser	Rest

Die Härte der Tabletten wurde durch Verformung der Tablette bis zum Bruch gemessen, wobei die Kraft auf die Seitenflächen der Tablette einwirkte und die maximale Kraft, der die Tablette standhielt, ermittelt wurde.

Zur Bestimmung des Tablettenzerfalls wurde die Tablette in ein Becherglas mit Wasser gelegt (600ml Wasser, Temperatur 30°C) und die Zeit bis zum vollständigen Tablettenzerfall ohne mechanische Einwirkung gemessen.

Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 3:

**Tabelle 3:** Waschmittletabletten [physikalische Daten]

Tablette	Beisp. 1	Beisp. 1	Beisp. 2	Beisp. 2	Beisp. 3	Beisp. 3
Mischzeit	30 sec	6 min	30 sec	6 min	30 sec	6 min
Tablettenhärte	30 N	20 N	30 N	20 N	30 N	20 N
Tablettenzerfall	< 30 sec	> 60 sec	< 30 sec	> 60 sec	< 30 sec	> 60 sec

- Beispiel 1: Lödige FM 130 D, Gebrüder Lödige Maschinenbau, D (Pflugscharmischer)
- Beispiel 2: Bolz Summiz ML 003, Fa. Helpman Verfahrenstechnik, Wangen, D (Kegelschneckenmischer)
- Beispiel 3: Pegasus PG 120, Fa. Dinnissen, Sevenum, NL (Paddelmischer)

In weiteren Versuchsreihen wurden fettalkoholsulfathaltige Waschmitteltabletten hergestellt, wobei das Fettalkoholsulfat (FAS) einmal als pulverförmige Aufbereitungskomponente zuletzt zugegeben wurde, einmal nach der Zugabe des FAS in Pulverform Zeolith X als Abpulderungsmittel in den Mischer gegeben wurde. In einem weiteren versuch wurde das FAS in Form eines Granulats in das Verfahren eingebracht.

**Tabelle 4:** Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (Beispiel 4) [Gew.-%]:

Tensidgranulat	60,5
Parfüm	0,5
Natriumperborat	16,0
Tetraacetylenhydriamin (TAED)	7,3
Schauminhibitor	3,5
Enzyme	2,5
Cellulose	4,0
Zeolith A bzw. Zeolith X	1,0
C <sub>12-18</sub> -Fettalkoholsulfat, 96%*	4,7
Salze/Wasser	Rest

\*: Fettalkoholsulfatcompound mit 96% Aktivsubstanz, 2% Natriumcarbonat und 2% Wasser

Das Fettalkoholsulfatcompound wurde in diesem Beispiel als letzte Komponente hinzugegeben und die Mischung in einem Lödige FM 130 D vermischt. Die Mischzeiten nach Zugabe des FAS wurden gemessen und die physikalischen Daten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Verpressung bestimmt. Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 6.

In einem weiteren Beispiel wurde nach der Zugabe von 3,8 Gew.-% des in Beispiel 4 eingesetzten FAS-Compounds 1 Gew.-% Zeolith X als Abpuderungsmittel zugegeben und die Mischung in einem Lödige FM 130 D vermischt. Die Mischzeiten nach Zugabe des Zeolith X wurden gemessen und die physikalischen Daten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Verpressung bestimmt. Die experimentellen Daten zeigt Tabelle 6.

FAS läßt sich erfindungsgemäß auch in Form eines Tensidgranulats einsetzen. Hierzu wurde in Beispiel 6 das Tensidgranulat wie folgt verändert: Anstelle von 6,2 Gew.-% C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol mit 7 EO wurden 3,2 Gew.-% 96%iges FAS-Compound und 3,0 Gew.-% C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol mit 7 EO eingesetzt. Dieses Granulat wurde mit den übrigen Komponenten in einem Lödige FM 130 D vermischt, wobei die Mischzeit nach der Zugabe des Zeolith X (letzte Komponente, Abpuderungsmittel) gemessen wurde. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper zeigt Tabelle 5, die physikalischen Daten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der Beispiele 4, 5 und 6 sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

**Tabelle 5:** Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper (Beispiel 6)  
[Gew.-%]:

Tensidgranulat*	64,5
Parfüm	0,45
Natriumperborat	16,0
Tetraacetylenhydriamin (TAED)	7,3
Schauminhibitor	3,5
Enzyme	2,5



Cellulose	4,0
Zeolith X	2,0
Salze/Wasser	Rest

\*: gemäß Tabelle 1 mit 3,2 Gew.-% 96%igem FAS-Compound und 3,0 Gew.-% C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol mit 7 EO anstelle von 6,2 Gew.-% C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol mit 7 EO.

**Tabelle 6:** Waschmitteltabletten [physikalische Daten]

Tablette	Beisp. 4	Beisp. 4	Beisp. 5	Beisp. 5	Beisp. 6	Beisp. 6
Mischzeit	5 sec	360 sec	120 sec	450 sec	180 sec	480 sec
Tablettenhärte	33 N	31 N	34 N	33 N	35 N	34 N
Tablettenzerfall	25 sec	> 60 sec	15 sec	> 60 sec	20 sec	> 60 sec

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern durch Abmischen eines in an sich bekannter Weise hergestellten Wasch- und Reinigungsmittelgranulats mit pulverförmigen Aufbereitungskomponenten und nachfolgendes formgebendes Verpressen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmischung des Granulats mit den pulverförmigen Aufbereitungskomponenten in einem Mischer erfolgt und das Gemisch nach Zugabe der letzten Komponente bei Verweilzeiten zwischen einer und 300 Sekunden mindestens viermal umgewälzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in an sich bekannter Weise hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelgranulat Tensid(e), Gerüststoff(e) sowie optional weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe enthält.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als pulverförmige Aufbereitungskomponenten bei der Abmischung ein oder mehrere Stoffe aus der Gruppe der Tenside, Tensidcompounds, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Enzyme, Schauminhibitoren, Farb- und Duftstoffe sowie Binde- und Desintegrationshilfsmittel zugesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Abmischung 30 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-% und insbesondere 50 bis 70 Gew.-% Granulat und 20 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 60 Gew.-% und insbesondere 30 bis 50 Gew.-% pulverförmiger Bestandteile, jeweils bezogen auf die Menge des entstehenden zu tablettierenden Gemischs, miteinander vermischt werden und das Gemisch nach Zugabe der letzten Komponente bei Verweilzeiten zwischen einer und 300 Sekunden, vorzugsweise zwischen 10 und 180 Sekunden und insbesondere zwischen 20 und 120 Sekunden mindestens viermal umgewälzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das in an sich bekannter Weise hergestellte Wasch- und Reinigungsmittelgranulat aus zwei oder mehreren separat hergestellten Einzelgranulaten besteht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmischung des Granulats mit den pulverförmigen Bestandteilen in einem langsamlaufenden Mischer bei Umlaufgeschwindigkeiten zwischen 10 und 250 U/min und Verweilzeiten zwischen einer und 300 Sekunden, vorzugsweise zwischen 20 und 180 Sekunden und insbesondere zwischen 30 und 150 Sekunden erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Abmischung des Granulats mit den pulverförmigen Bestandteilen in einem schnellaufenden Mischer bei Umlaufgeschwindigkeiten zwischen 250 und 3000 U/min und Verweilzeiten zwischen einer und 300 Sekunden, vorzugsweise zwischen 2 und 180 Sekunden und insbesondere zwischen 3 und 90 Sekunden erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus Granulat(en) und pulverförmigen Bestandteilen im Mischer mindestens viermal, vorzugsweise mindestens achtmal und insbesondere mindestens zehnmal umgewälzt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als letzte pulverförmige Aufbereitungskomponente bei der Abmischung ein Tensidcompound mit mindestens 30 Gew.-% Fettalkoholsulfat, bezogen auf das Tensidcompound, zugegeben wird und das Gemisch nach der Zugabe des Fettalkoholsulfatcompounds bei Verweilzeiten zwischen einer und 180 Sekunden, vorzugsweise zwischen 10 und 150 Sekunden und insbesondere zwischen 20 und 120 Sekunden mindestens viermal umgewälzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als pulverförmige Aufbereitungskomponenten bei der Abmischung ein Tensidcompound mit mindestens 30 Gew.-% Fettalkoholsulfat, bezogen auf das Tensidcompound, sowie Zeolith X zugegeben werden, wobei der Zeolith X vorzugsweise als letzte Aufbereitungskomponente zugegeben wird, und das Gemisch nach der Zugabe des Zeolith X bei Verweilzeiten zwischen einer und 180 Sekunden, vorzugsweise zwischen 10 und

150 Sekunden und insbesondere zwischen 20 und 120 Sekunden mindestens viermal umgewälzt wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Fettalkoholsulfatcompound in der Menge als pulverförmige Aufbereitungskomponente zugegeben wird, daß das zu verpressende Gemisch mindestens 2 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 4 Gew.-% und insbesondere mehr als 5 Gew.-% Fettalkoholsulfat enthält.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das formgebende Verpressen des Gemisches bei Preßdrücken zwischen 10 und 150 N/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise zwischen 15 und 100 N/cm<sup>2</sup> und insbesondere zwischen 20 und 100 N/cm<sup>2</sup> und Temperaturen zwischen 10 und 80°C, vorzugsweise zwischen 15 und 70 °C und insbesondere zwischen 20 und 60°C erfolgt.